

ULTRAMICROPARTICULATE COMPOSITE THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

Publication number: JP10072552

Publication date: 1998-03-17

Inventor: NAKAZAWA KEIICHI; MIYAMOTO AKIRA

Applicant: ASAHI CHEMICAL IND

Classification:

- international: C08K3/22; C08K5/136; C08K5/56; C08L25/02; C08L33/10;
C08L101/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L25/00; C08L33/00;
C08L101/00; (IPC1-7): C08L101/00; C08K3/22; C08K5/136;
C08K5/56; C08L25/02; C08L33/10

- european:

Application number: JP19970004368 19970114

Priority number(s): JP19970004368 19970114; JP19960005536 19960117;
JP19960165452 19960626

Report a data error here

Abstract of JP10072552

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a transparent resin composition excellent in ultraviolet- intercepting, vibration-damping and antibacterial properties and also in moldability and processability by mixing a thermoplastic resin with ultramicroparticles of a complex and/or a metal oxide. **SOLUTION:** This composition comprises 100 pts.wt. thermoplastic resin, desirably a styrene resin or a methacrylic resin and 0.001-50 pts.wt., desirably 0.01-20 pts.wt., more desirably 0.1-10 pts.wt. (in terms of the metallic component) ultramicroparticles of a complex, desirably an acetylacetone complex, and/or a metal oxide and having a mean particle diameter of 100nm or below, desirably 80nm or below, most desirably 50nm or below (e.g. acetylacetonatozinc). It can be produced by melt-kneading both components with an extruder.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-72552

(43) 公開日 平成10年(1998) 3月17日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	LSY		C 0 8 L 101/00	LSY
C 0 8 K 3/22	KAE		C 0 8 K 3/22	KAE
5/136	KAU		5/136	KAU
5/56	KCF		5/56	KCF
C 0 8 L 25/02	KFV		C 0 8 L 25/02	KFV

審査請求 未請求 請求項の数10 OL (全 9 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平9-4368

(22) 出願日 平成9年(1997) 1月14日

(31) 優先権主張番号 特願平8-5536

(32) 優先日 平8(1996) 1月17日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(31) 優先権主張番号 特願平8-165452

(32) 優先日 平8(1996) 6月26日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者 中沢 桂一

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(72) 発明者 宮本 朗

岡山県倉敷市潮通3丁目13番1 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物

(57) 【要約】

【課題】 透明でかつ紫外線カット性に優れ、制振性、抗菌性に優れ、加工性、成形性にも優れる材料を工業的に簡単かつ安価に製造しうる超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物及びその製法を提供する。

【解決手段】 (A) 熱可塑性樹脂(例えばスチレン系樹脂など) 100重量部、(B) 錯体および/または金属酸化物(例えばアセチルアセトナート亜鉛など)の超微粒子が金属成分として50~0.001重量部、からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物、及び、押出機を用い溶融混練りして製造する方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) 熱可塑性樹脂100重量部、
(B) 錯体および／または金属酸化物の超微粒子が金属成分として50～0.001重量部、からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

【請求項2】 樹脂組成物における(B)成分の平均粒径が100nm以下であることを特徴とする請求項1記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項3】 熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂又はメタクリル系樹脂であることを特徴とする請求項1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項4】 錯体がアセチルアセトン錯体であることを特徴とする請求項1、2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項5】 押出機を用いて熔融混練りして製造された請求項1、2、3又は4記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項6】 錯体を熱可塑性樹脂の熔融時に練り込んで分散させることを特徴とする請求項1、2、3、4または5記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項7】 押出機を用いて熔融混練りすることを特徴とする請求項6記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

【請求項8】 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなることを特徴とする紫外線カット樹脂材料。

【請求項9】 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなることを特徴とする制振性樹脂材料。

【請求項10】 請求項1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなることを特徴とする抗菌性樹脂材料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性樹脂中に錯体および／または金属酸化物の超微粒子が分散された微粒子複合熱可塑性樹脂に関する。

【0002】

【従来の技術】 一般に超微粒子とは100nm以下の大きさの粒子のことをいい、これを作製するには、固相、液相、気相から作製する方法がある。固相から作製する方法は、固体塩を気体を用いて還元する方法や熱分解して得る方法がある。液相からの作製方法は、金属塩や金属アルコキシドの溶液に沈殿剤を加える等して沈殿させる方法(沈殿法)、金属塩溶液をアトマイザー等により微小液滴とし熱風で乾燥後熱処理する方法(噴霧乾燥法)、熱風の温度を高くして一気に目的物を得る方法(噴霧熱分解法)、金属塩水溶液の微小液滴をドライアイス-アセトンで冷却した低温有機溶媒中に噴霧して液滴を急速に凍らせた後、低温、減圧下で水分を取り除き無水の金属塩とし、これを熱処理する方法(凍結乾燥法)などがある。気相からの製造方法は金属アルコキシ

ドや金属塩化物等の揮発性金属化合物の蒸気を気相中で熱分解させたり、酸素、アンモニア、メタンなどの他の気体と反応させたりして超微粒子を得る方法(気相反応法)、真空中もしくは低圧不活性ガス中で金属や炭化物等を高温に加熱して熱的に気化させた後、冷却して超微粒子状に凝縮させる方法(蒸発-凝縮法)などがある。

【0003】 超微粒子-熱可塑性樹脂複合材料を作製する際、これらの超微粒子をそのまま押出機等により熔融混練りさせても凝集したり分散が巧く行かず、超微粒子の分散した熱可塑性樹脂複合体は得ることができない。その中で、熱可塑性樹脂中に金属または金属化合物を分散する試みが行われてきた。例えば、高分子加工Vol.43, No.8, p344～347(1994)には、貴金属を重合時、重合体中に分散する方法が記載されている。これに依れば

(1) 貴金属錯体がモノマー中に溶解する。(2) 重合中に貴金属錯体が還元されない。(3) 重合後も重合体中に貴金属錯体が溶解する。(4) 加熱により貴金属クラスターが生成する。の4つの条件が必要であるとしている。卑金属の錯体では(4)の段階で還元されずクラスターが生成しないと記載してある。

【0004】 さらに、特開昭62-84155号公報には界面活性剤で被覆された金属酸化物の超微粒子を熱可塑性樹脂に配合して紫外線遮蔽用の樹脂組成物の製造方法が開示されている。この方法によれば熱可塑性樹脂中に平均粒径が100nm以下の酸化物微粒子を二次凝集をかなり防いで良好に分散させることができるので、可視光領域で透明性を有する紫外線遮光フィルムあるいはシートが得られる。

【0005】 一方、特開昭63-128038号公報、特開昭63-128042号公報、特開昭63-128043号公報、特公平7-88444号公報等にはオレフィン系樹脂に水和アルミナ及び／又は水和マグネシア存在下、各種の錯体を添加することが述べられている。しかしながら、分散相粒径については記載が無く、実施した樹脂も低密度ポリエチレン、エチレン酢酸ビニル共重合体、ポリ- α -オレフィン(タフマー)、EPDM、EVAで熔融時の粘性の低いポリオレフィン系樹脂の中でも剛性の比較的低い樹脂であり、これらをロールミルで混合すると効果として難燃性が向上すると記載されているが、熔融時の粘性の高い樹脂や、剛性のある樹脂中のしかも分散状態については何ら検討されていない。

【0006】 従って、熱可塑性樹脂中に平均粒径が100nm以下の錯体および／または金属酸化物の超微粒子が分散した超微粒子複合熱可塑性樹脂、並びに熱可塑性樹脂に対して工業的に適用できる超微粒子複合熱可塑性樹脂を得る方法が望まれていた。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、熱可塑性樹

脂中に平均粒径100nm以下の錯体および／または金属酸化物超微粒子の一次粒子および／または二次凝集体が微分散しており、紫外線カット性、制振性、抗菌性に優れ、成形加工可能な超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物、製法、及びそれを用いてなる各種材料を提供することを目的とする。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の問題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、熱可塑性樹脂と、錯体および／または金属酸化物からなる複合体を製造することにより、熱可塑性樹脂中に平均粒径が100nm未満の錯体および／または金属酸化物超微粒子を分散させることができることを見出し、本発明をなすに至った。

【0009】すなわち、本発明は下記の通りである。

(1) (A) 熱可塑性樹脂100重量部、(B) 錯体および／または金属酸化物の超微粒子が金属成分として50～0.001重量部、からなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

(2) 樹脂組成物における(B)成分の平均粒径が100nm以下であることを特徴とする上記1記載の熱可塑性樹脂組成物。

(3) 熱可塑性樹脂がスチレン系樹脂又はメタクリル系樹脂であることを特徴とする上記1又は2記載の熱可塑性樹脂組成物。

(4) 錯体がアセチルアセトン錯体であることを特徴とする上記1、2又は3記載の熱可塑性樹脂組成物。

(5) 押出機を用いて溶融混練りして製造された上記1、2、3又は4記載の熱可塑性樹脂組成物。

(6) 錯体を熱可塑性樹脂の溶融時に練り込んで分散させることを特徴とする上記1、2、3、4または5記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

(7) 押出機を用いて溶融混練りすることを特徴とする上記6記載の熱可塑性樹脂組成物の製造方法。

(8) 上記1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなることを特徴とする紫外線カット樹脂材料。

(9) 上記1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなることを特徴とする制振性樹脂材料。

(10) 上記1～5のいずれかに記載の熱可塑性樹脂組成物よりなることを特徴とする抗菌性樹脂材料。

【0010】以下、本発明について詳細に説明する。本発明における熱可塑性樹脂としては、例えば、スチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂、ポリブチレンテレフタレート樹脂、ポリアリレート樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリエーテルサルホン樹脂、ポリエーテルイミド樹脂、ポリエーテルエーテルケトン、ポリエーテル

ケトン、フッ素樹脂などが挙げられる。これらの樹脂は単独で又は2種類以上組み合わせ用いられる。

【0011】これらの樹脂の中でスチレン系樹脂、オレフィン系樹脂、メタクリル系樹脂及びポリ塩化ビニル系樹脂が好適であり、さらにスチレン系樹脂、メタクリル系樹脂がさらに好適である。スチレン系樹脂としては、一般に成形用として使用されているもの、例えば、スチレンの単一重合体(GPPS)のほか、ハイインパクトポリスチレン(HIPS)、メチルメタクリレートスチレン共重合体(MS)、メチルメタクリレートブタジエンスチレン共重合体(MBS)、スチレン-無水マレイン酸共重合体(SMA)、スチレン-メタクリル酸共重合体(SMAA)、 α -メチルスチレンまたはマレイミドを共重合してなる耐熱性スチレン樹脂、さらには、スチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂、 α -メチルスチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂、これらのスチレン系樹脂とポリフェニレンエーテル樹脂とのアロイ、ポリフェニレンエーテル樹脂などを挙げることができる。

【0012】ここで、スチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂としては、例えば、アクリロニトリルスチレン共重合体(SAN)、アクリロニトリルスチレン-ブタジエン共重合体(ABS)、アクリロニトリルスチレン-アクリルゴム共重合体(AAS)、アクリロニトリルスチレン-塩素化ポリエチレン共重合体(ACS)、アクリロニトリルスチレン-エチレン-プロピレンゴム共重合体(AES)、アクリロニトリルスチレン-エチレン-酢酸ビニル共重合体、 α -メチルスチレンまたはマレイミドを共重合してなる耐熱性ABS樹脂等を包含する。スチレン部分が α -メチルスチレンに置換した α -メチルスチレン-アクリロニトリル系共重合樹脂も挙げることができる。

【0013】また、オレフィン系樹脂としては、一般に成形用として使用されているもの、例えば、超低密度ポリエチレン、低密度ポリエチレン、線状低密度ポリエチレン、中低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレンなどのポリエチレン樹脂、酢酸ビニル含有量が0.1～25重量%のエチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリル酸含有量が0.1～25重量%のエチレン-アクリル酸共重合体、プロピレン単独重合体、エチレン含有量が2～40モル%の結晶性プロピレン-エチレンブロック共重合体、エチレン含有量が0.5～10モル%の結晶性エチレン-プロピレンランダム共重合体、ポリブテン、エチレン-プロピレンラバー、エチレン-プロピレン-ジエンラバーなどを挙げることができる。この中で樹脂成形材料としては剛性の比較的高い物が好ましい。すなわち、高密度ポリエチレン、ポリプロピレン等がより好ましい。

【0014】メタクリル系樹脂としては、例えば、メチルメタクリレート単独重合体の他、メチルメタクリレー

トにスチレン、 α -メチルスチレン、アクリロニトリル、各種のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどの他のモノマーを共重合させて各種の性能を改良したメタクリル樹脂、さらにはアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルを主成分とする重合体あるいはブタジエンを主成分とする重合体にメチルメタクリレート、スチレン、アクリロニトリル、各種のアクリル酸エステルやメタクリル酸エステルなどをグラフト共重合した耐衝撃性メタクリル樹脂などが挙げられる。

【0015】ポリ塩化ビニル系樹脂としては、例えば、塩化ビニル単独重合体の他、塩化ビニルにエチレン、プロピレン、アクリロニトリル、塩化ビニリデン、酢酸ビニル等をコモノマーとして重合させて得られた共重合体や、ポリ塩化ビニルにMBS樹脂、ABS樹脂、ニトリルゴム、塩素化ポリエチレン、EVA-PVCグラフト共重合体、さらには各種の可塑剤を添加した改質ポリ塩化ビニル樹脂を挙げることができる。

【0016】これらの熱可塑性ポリマーの重量平均分子量(Mw)は1,000~1,000,000が適切であり、好ましくは5,000~800,000、特に好ましくは10,000~500,000である。本発明における錯体としては、例えば、金属に β -ジケトン類、ケトエステル類、ヒドロキシカルボン酸類またはその塩類、各種のシッフ塩基類、ケトアルコール類、多価アミン類、アルカノールアミン類、エノール性活性水素化合物類、ジカルボン酸類、グリコール類、フェロセン類などの配位子が1種あるいは2種以上結合した化合物である。

【0017】本発明において用いられる錯体中の金属は、周期律表において水素を除くI族、II族、ホウ素を除くIII族、炭素を除くIV族、窒素とリンと砒素を除くV族、Po及びIII、IV、V、VI、VII族の各a亜族に属する各元素である。例えば、Li、Na、K、Rb、Cs、Mg、Ca、Sr、Ba、Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、Mn、Tc、Re、Fe、Ru、Os、Co、Rh、Ir、Ni、Pd、Pt、Cu、Ag、Au、Zn、Cd、Hg、Al、Ga、In、Tl、Si、Ge、Sn、Pb、Sb、Bi等であり、なかでもAl、Zn、Mg、Zr、Ti、Ca、Sr、Ba、Sc、Pb、Eu、In、Laは着色が少なくより好ましい。粒子の分散という見地からで見るとAl、Zn、Mg、Ni、Ce、Mn、Zr、Ca、Cu、Feが好ましい。

【0018】本発明に用いられる錯体の配位子となる化合物の具体例としては、例えば、アセチルアセトン、エチレンジアミン、トリエチレンジアミン、エチレントラミン、ビビペリジン、シクロヘキサンジアミン、テトラアザシクロテトラデカン、エチレンジアミンテトラ酢

酸、エチレンビス(グアニド)、エチレンビス(サリチルアミン)、テトラエチレングリコール、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、酒石酸、グリシン、トリグリシン、ナフチリジン、フェナントロリン、ペンタンジアミン、サリチルアルデヒド、カテコール、ホルフィリン、チオ尿素、8-ヒドロキシキノリン、8-ヒドロキシキナルジン、 β -アミノエチルメルカプタン、ビスアセチルアセトンエチレンジイミン、エリオクロムブラックT、オキシシン、キナルジン酸サリチルアルドキシム、ピコリン酸、グリシン、ジメチルグリオキシマト、ジメチルグリオキシム、 α -ベンゾインオキシム、N、N'-ビス(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、3-{(2-アミノエチル)アミノ}-1-プロパノール、3-(アミノエチルイミノ)-2-ブタンオキシム、アラニン、N、N'-ビス(2-アミノベンジリデン)エチレンジアミン、 α -アミノ- α -メチルマロン酸、2-{(3-アミノプロピル)アミノ}エタノール、アスパラギン酸、1-フェニル-1,3,5-ヘキサントリオン、5,5'-(1,2-エタンジイルジニトリロ)ビス(1-フェニル-1,3-ヘキサンジオン)、1,3-ビス{ビス[2-(1-エチルベンズイミダゾリル)メチル]アミノ}-2-プロパノール、1,2-ビス(ピリジン- α -アルジミノ)エタン、1,3-ビス{ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル}ベンゼン、1,3-ビス{ビス(2-ピリジルエチル)アミノメチル}フェノール、2,2'-ビビペリジン、2,6-ビス{ビス(2-ピリジルメチル)アミノメチル}-4-メチルフェノール、2,2'-ビビリジン、2,2'-ビビラジン、ヒドロトリス(1-ピラゾリル)ホウ酸イオン、カテコール、1,2-シクロヘキサンジアミン、1,4,8,11-テトラアザシクロドデカン、3,4:9,10-ジベンゾ-1,5,8,12-テトラアザシクロテトラデカン-1,11-ジエン、2,6-ジアセチルピリジンジオキシム、ジベンジルスルフィド、N-{2-(ジエチルアミノ)エチル}-3-アミノ-1-プロパノール、o-フェニレンビス(ジメチルホスフィン)、2-{2-(ジメチルアミノ)エチルチオ}エタノール、4,4'-ジメチル-2,2'-ビビリジン、N、N'-ジメチル-1,2-シクロヘキサンジアミン、ジメチルグリオキシム、1,2-ビス(ジメチルホスフィノ)エタン、1,3-ビス(ジアセチルモノオキシムイミノ)プロパン、3,3'-トリメチレンジニトロビス(2-ブタンオキシム)、1,5-ジアミノ-3-ペンタノールジビバロイルメタン、1,2-ビス(ジフェニルホスフィノ)エタン、ジエチルジチオカルバミン酸イオン、N、N'-ビス{2-(N、N'-ジエチルアミノエチル)アミノエチル}オキサミド、エチレンジアミンテトラ酢酸、7-ヒドロキシ-4-メチル-5-アザヘプト-4-エン-2-オン、2-アミノエタノール、N、N'-エチレンビス

(3-カルボキシサリチリデンアミン)、1, 3-ビス(3-ホルミル-5-メチルサリチリデンアミノ)プロパン、3-グリシルアミノ-1-プロパノール、グリシルグリシン、N'-(2-ヒドロキシエチル)エチレンジアミントリ酢酸、ヘキサフルオロアセチルアセトン、ヒスチジン、5, 26:13, 18-ジイミノ-7, 11:20, 24-ジニトロジベンゾ[c, n]-1, 6, 12, 17-テトラアザシクロドコシン、2, 6-ビス{N-(2-ヒドロキシフェニル)イミノメチル}-4-メチルフェノール、5, 5, 7, 12, 12, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン-N, N"-ジ酢酸、1, 2-ジメチルイミダゾール、3, 3'-エチレンビス(イミノメチリデン)-ジ-2, 4-ペンタンジオン、N, N'-ビス(5-アミノ-3-ヒドロキシペンチル)マロンアミド、メチオニン、2-ヒドロキシ-6-メチルピリジン、メチルイミノジ酢酸、1, 1-ジシアノエチレン-2, 2-ジチオール、1, 8-ナフチリジン、3-(2-ヒドロキシエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタエチルボルフィリン、2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-オクタメチルボルフィリン、シュウ酸、オキサミド、2-ピリジルアルドキシム、3-{2-(2-ピリジル)エチルアミノ}-1-プロパノール、3-(2-ピリジルエチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、2-ピコリルアミン、3-(2-ピリジルメチルイミノ)-2-ブタノンオキシム、二亜リン酸二水素イオン、3-n-プロピルイミノ-2-ブタノンオキシム、プロリン、2, 4-ペンタンジアミン、ピリジン、N, N'-ジピリドキシリデンエチレンジアミン、N-ピリドキシリデングリシン、ピリジン-2-チオール、1, 5-ビス(サリチリデンアミノ)-3-ペンタノール、サリチルアルデヒド、N-サリチリデンメチルアミン、サリチル酸、N-(サリチリデン)-N'-(1-メチル-3-オキソブチリデン)エチレンジアミン、サリチリデンアミン、N, N'-ジサリチリデン-2, 2'-ビフェニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-2-メチル-2-(2-ベンジルチオエチル)エチレンジアミン、N, N'-ジサリチリデン-4-アザ-1, 7-ヘプタンジアミン、N, N'-ジサリチリデンエチレンジアミン、N-サリチリデングリシン、サリチルアルドキシム、N, N'-ジサリチリデン-o-フェニレンジアミン、N, N'-ジサリチリデントリメチレンジアミン、3-サリチリデンアミノ-1-プロパノール、テトラベンゾ[b, f, j, n]-1, 5, 9, 13-テトラアザシクロヘキサデシン、1, 4, 7-トリアザシクロノナン、5, 14-ジヒドロジベンゾ[b, i]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシン、トリス(2-ベンズイミダゾリルメチル)アミン、6, 7, 8, 9, 16, 17, 18, 19-オクタヒドロジ

シクロヘプタ[b, j]-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデシン、4, 6, 6-トリメチル-3, 7-ジアザノン-3-エン-1, 9-ジオール、トリス(3, 5-ジメチル-1-ピラゾリルメチル)アミン、2, 2':6', 2"-テルピリジン、5, 7, 7, 12, 14, 14-ヘキサメチル-1, 4, 8, 11-テトラアザシクロテトラデカン、テトラヒドロフラン、トリス(2-ピリジルメチル)アミン、N, N, N', N'-テトラメチル尿素、N, N'-ビス(3-アミノプロピル)オキサミド、N, N, N', N'-テトラキス(2-ピリジルメチル)エチレンジアミン、all-cis-5, 10, 15, 20-テトラキス{2-(2, 2'-ジメチルプロピオンアミド)フェニル}ボルフィリン、5, 10, 15, 20-テトラフェニルボルフィリン、1, 4, 7-トリス(2-ピリジルメチル)-1, 4, 7-トリアザシクロノナン、ヒドロトリス(1-ピラゾリル)ボレイト、3, 3', 4-トリメチルジピロメテン、トリメチレンジアミンテトラ酢酸、3, 3', 5, 5'-テトラメチルジピロメテン、5, 10, 15, 20-テトラキス(p-トリボルフィリン)などが挙げられる。

【0019】さらに、本発明で使用される錯体は樹脂に対する溶解性が高いほど最終的に得られる樹脂組成物中の錯体の平均粒径を小さくできる。また、昇華性を持つ物も好ましい。例えば、アセチルアセトン錯体、エチレンジアミン錯体、ビベリジン錯体、ビピラジン錯体、シクロヘキサレンジアミン錯体、テトラアザシクロテトラデカン錯体、エチレンジアミンテトラ酢酸錯体、エチレンビス(グアニド)錯体、エチレンビス(サリチルアミン)錯体、テトラエチレングリコール錯体、アミノエタノール錯体、グリシン錯体、トリグリシン錯体、ナフチリジン錯体、フェナントロリン錯体、ペンタンジアミン錯体、ピリジン錯体、サリチルアルデヒド錯体、サリチリデンアミン錯体、ボルフィリン錯体、チオ尿素錯体などを好ましく使用することができ、特に好ましくは、アセチルアセトン錯体である。これらの配位子を1種あるいは2種以上混合して用いても良く、さらにこれらの配位子を持つ錯体を1種あるいは2種以上混合して用いても良い。

【0020】本発明において用いられる錯体には金属カルボニル錯体を含む。その例としては、カルボニル基を有するFe、Cr、Mn、Co、Ni、Mo、V、W、Ru等の各種金属カルボニルが挙げられる。本発明における金属酸化物とは、本発明における錯体が分解されたものが主成分であり、先に挙げた錯体中の金属の酸化物が具体例として挙げられる。

【0021】樹脂組成物における錯体および/または金属酸化物の超微粒子は、その平均粒径が100nm以下であることが好ましく、より好ましくは80nm以下、さらに好ましくは50nm以下である。前述の熱可

塑性樹脂に配合する錯体の配合量は使用する錯体に依存するが、金属成分として、熱可塑性樹脂100重量部に対して0.001~50重量部の範囲で用いられる。好ましくは0.01~20重量部、特に好ましくは0.1~10重量部である。0.001重量部未満では効果があまりなく、50重量部を超えると錯体の分解ガスの処理が難しいのであまり好ましくない。

【0022】本発明の超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物の製造方法は、熱可塑性樹脂の溶融体に錯体をブレンドし微粒子を形成する方法が最も好ましい。その際に、酸化雰囲気避け不活性雰囲気下もしくは還元雰囲気下で製造することがより好ましく、例えば、押出機で製造する際は原料供給部に窒素やアルゴン等の不活性気体を流すとか、還元剤と一緒に練り込むとかすると錯体の含量がより多い物が得られ易い。最終的に熱可塑性樹脂中に平均粒径が100nm以下の微粒子が分散した複合樹脂組成物が得られる。

【0023】この方法では溶融混練装置として、単軸、二軸以上の多軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダー、ロールなどの公知の混練装置を用いることができるし、成形機等に直接錯体を混入しても良い。特に、押出機が好ましい。この場合でも、酸化雰囲気避けをすることがより好ましく、原料投入口の下等に不活性雰囲気ガスを流す等の配慮が好ましい。また、ニーダー等は一般にはオープン状態で練る事も多いが、この方法は避けることがより好ましい。

【0024】その際、上流側の原料投入ホッパーからすべての原材料を投入して押出又は成形する方法、あらかじめ熱可塑性樹脂を加熱溶融させ押出機又は成形機の途中から錯体あるいは有機溶媒に希釈した錯体を注入し、混練と同時に錯体を分散させる等の方法を適宜とることができる。ここで、錯体の揮発等で発生するガスは、機械にベント口を設けて減圧脱揮することにより除去することができる。また、得られた超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物は、ペレット化する事により、各種の成形用材料として使用することができる。

【0025】さらに、この方法では溶融時の諸条件（温度、回転数、機械スクリュウのL/D、スクリュウの形状、吐出量等）によって複合体中の錯体および／または金属酸化物超微粒子の分散状態や平均粒径を制御することが可能である。本発明の超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物は、一般に熱可塑性樹脂の成形に用いられている公知の方法、例えば射出成形、押出成形、ブロー成形、インフレーション成形、真空成形、圧縮成形、発泡成形などの方法によって各種成形体に成形される。また、フィルムや二軸延伸フィルム、シート、発泡シート、発泡ビーズなどに成形された後、さらに所望の成形体に成形することもできる。

【0026】また、高濃度に錯体超微粒子が複合化された熱可塑性樹脂-錯体微粒子複合体は錯体超微粒子のマ

スターバッチとして使用することができ、成形加工や溶融混練の過程で最終的な濃度に調製することも可能である。さらに、本発明の超微粒子複合熱可塑性樹脂には、必要に応じて各種添加剤成分、例えば、可塑剤、滑剤、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、離型剤、などをポリマー成分の重合時やポリマー成形体の成形加工時に配合することもできる。

【0027】本発明の超微粒子複合熱可塑性樹脂組成物は、紫外線カット樹脂材料、制振性樹脂材料、抗菌性樹脂材料などに有用である。

【0028】

【発明の実施の形態】以下、実施例、比較例を挙げてさらに説明する。なお、測定方法、原材料等は次の通りである。

〔1〕測定方法

①平均粒径および一次粒径の測定

射出成形した超微粒子複合熱可塑性樹脂成形品からウルトラミクロトームを用いて超薄片を切り出し、この切片をコロジオン支持膜を張り付けた銅製グリッド上にのせ、カーボン蒸着処理を行って、透過型電子顕微鏡観察用試料とする。超薄切片の厚みは50nm~100nmに調整する。透過型電子顕微鏡（日本電子株式会社製；JEM-1200EX）を用いて加速電圧100kVで観察倍率5万倍または10万倍、写真倍率20万倍または40万倍にした写真を作製する。この写真を用いて写真中の粒径を計測する。粒子の直径の算術平均を分散粒径とする。ただし、複合体中に錯体および／または金属酸化物超微粒子の二次凝集体が含まれる場合は二次凝集体の最大径を平均粒径とする。同様に測定した一次粒子の平均を一次粒径としてあらわす。一次粒径は40万倍の写真より、平均粒径は10万倍の写真より各々の粒径を計測する。

②不透過波長の測定

1/8インチ射出成形品を紫外線・可視分光光度計（日立製作所株式会社製、スペクトロフォトメーター；U-3210）を用いて、光波長190~850nmにおける光透過率の測定を行い、透過光が0になる波長を求める。

③残響時間（制振性の尺度）の測定

厚さ3mmの短冊状の射出成形品をサンプルに用いて、中央加振法により周波数とインピーダンスの関係を求め、500Hzに換算した残響時間であらわす。残響時間の値が小さいほど制振性能に優れていることを表す。測定に使用するのは、ブリュエル・ケアー社製の振動加振器、振動発生装置およびリアルタイム周波数分析器である。

④抗菌性能の測定

射出成形した超微粒子複合熱可塑性樹脂成形品を50mm×50mm×2mmに切り出し、エタノールをしみ込ませたガーゼで成形体表面をワイプして清浄にし、23

℃、60%相対湿度雰囲気下で24時間放置し、抗菌力試験用検体とする。試験検体に菌液を0.5ml接種し、45mm×45mmのポリエチレンフィルムを密着させた後、37℃で保存し、保存開始時及び24時間後にSCDLP培地（日本製薬株式会社製）10mlで生存菌を洗い出す。この洗い出し液について菌数測定用標準寒天培地（ニッスイ株式会社製）を用いた寒天平板培養法（37℃、24時間）により、生存菌数を測定し、検体1枚当たりの生存菌数に換算する。

【0029】なお、試験菌は大腸菌（IFO3301）を使用した。試験菌液は大腸菌を、肉エキス5mg、ペプトン10mg、及び塩化ナトリウム5mgを1リットルの蒸留水に溶かした溶液に懸濁させ、1mlあたりの菌数が 10^6 個となるように調製する。測定した結果をブランク（ 10^6 個）に対する増減値差の対数値で表す。増減値差2以上有れば抗菌性が有るとみなせる。100倍希釈で実施しているため、この方法における最大は4でありそれ以上の場合には>4で表す。数字が大きいほどその効果は大きい。

〔2〕実施例及び比較例において使用する原材料
GPPS；ポリスチレン〔旭化成工業株式会社製、商標：スタイロンGP680〕、
HIPS；ハイインパクトポリスチレン〔旭化成工業株式会社製、商標：スタイロンH9302〕、
PMMA；ポリメチルメタクリレート（PMMA）〔旭化成工業株式会社製、商標：デルベツト60N〕、
ABS；アクリロニトリル－ブタジエ－ン－スチレン共重合体（ABS）：〔旭化成工業株式会社製、商標：スタイラックA6450〕、
PP；ポリプロピレン〔昭和電工株式会社製、ショウアラマMK812B〕、
PA；ポリアミド66〔旭化成工業株式会社製、商標：レオナ1300〕、
PPE/HIPS；ポリフェニレンエーテル／ハイインパクトポリスチレンアロイ〔クロロホルム溶液の還元粘度； $\eta_{sp}/C=0.41\text{dl/g}$ のポリフェニレンエーテルと上記ハイインパクトポリスチレンを30/70の重量比で押出機で混練りしたもの〕、
 $\text{Zn}(\text{acac})_2$ ；アセチルアセトナート亜鉛（ $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_4\text{Zn}\cdot\text{H}_2\text{O}$ ）、 $\text{Zr}(\text{acac})_2$ ；アセチルアセトナートジルコニア（ $\text{C}_{20}\text{H}_{28}\text{O}_8\text{Zr}$ ）、 $\text{Ce}(\text{acac})_3$ ；アセチルアセトナートセリウム（ C_{15}

$\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Ce}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）、 $\text{Al}(\text{acac})_3$ ；アセチルアセトナートアルミニウム（ $\text{C}_{15}\text{H}_{21}\text{O}_6\text{Al}$ ）

〔以上、株式会社同仁化学研究所製〕、

ZnO ；酸化亜鉛〔和光純薬株式会社製、試薬特級〕

【0030】

【実施例1～14、比較例1～3】表1、2に示す各成分を同表に記載した割合で配合し、二軸押出機（2D20S、東洋精機株式会社）を用いて原料投入ホッパー下に窒素を流しながら熔融混練を行い、ペレタイズを行って熱可塑性樹脂組成物を得る。ここで、混練温度（シリンドラ設定温度）は表中に示した。

【0031】得られた樹脂組成物のペレットから射出成形機（オートショット50D ファナック株式会社製）を用いて試験用試験片を作製する。成形機のシリンドラ設置温度および金型温度は表中に示した。結果は表1、2の通りである。実施例1、3の組成物に対してXAFS分析を実施する。原料のアセチルアセトナート亜鉛のメインピークは1.58オングストロームで実施例1、3の組成物のメインピークの位置も1.58オングストロームと原料のアセチルアセトナート亜鉛のピークと一致する。また、酸化亜鉛に由来するピークが2.6～3.0オングストロームに現れるので、和光純薬製試薬特級酸化亜鉛により検量線を求め、その含有量を同定する。その結果、実施例1では50%が酸化亜鉛に変わっており、実施例3では30%が酸化亜鉛に変化している。残りは原料のアセチルアセトナート亜鉛のままである。

【0032】実施例12の組成物について固体 ^{27}Al -NMRの測定をする。カリミょうばんの化学シフトを0ppmの基準として測定する。測定結果は下記の通り。実施例12；化学シフト0.4ppm、核四極子結合定数453kHz

原料試薬；化学シフト0.1ppm、核四極子結合定数421kHz

この場合、原料試薬とはアルミニウムアセチルアセトナートのことである。結晶性の崩れ、樹脂との相互作用による電子状態の差等で結果に少々の差があるが、構造的には大きく変化していないことが判る。この場合は、ほぼ全量アルミニウムアセチルアセトナートのままで分散していると推定される。

【0033】

【表1】

	実 施 例										比較例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9		1	2	3
GPPS	100.0	100.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0	0.0
HIPS	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PMMA	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
ABS	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PP	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PA	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
PPE/HIPS	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
Zn(acac)2	1.5	5.0	10.0	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	0.0	0.0	2.0
ZnO	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0	1.5	1.5
一次粒径	nm	8.3	9.2	9.7	8	10	9.3	12	12	8.5	—	420	420
平均粒径	nm	25	32	46	27	46	38	65	58	33	—	420	420
不透過波長	nm	380	400	420	—	—	—	—	—	—	295	295	—
残響時間	sec	330	280	250	—	—	—	—	—	—	390	440	—
抗菌性能		>4.0	>4.0	—	—	—	—	—	>4.0	>4.0	0	2.3	2.5
押出温度	°C	200	200	200	200	240	230	230	280	300	200	200	300
成形温度	°C	210	210	210	210	245	240	210	280	280	210	210	280
金型温度	°C	40	40	40	40	55	55	40	40	60	40	40	40

【0034】

【表2】

		実 施 例					比較例
		10	11	12	13	14	1
GPPS		100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
Zr(acac)4		2.6	0.0	0.0	13.0	0.0	0.0
Ce(acac)3		0.0	2.6	0.0	0.0	13.0	0.0
Al(acac)3		0.0	0.0	1.7	0.0	0.0	0.0
一次粒径	nm	11	1.2	<1.0	12	1.4	—
平均粒径	nm	65	12	<1.0	78	15	—
不透過波長	nm	420	380	320	430	395	295
残響時間	sec	290	240	350	250	220	390
押出温度	°C	200	200	200	200	200	200
成形温度	°C	210	210	210	210	210	210
金型温度	°C	40	40	40	40	40	40

【0035】

【発明の効果】本発明の超微粒子複合熱可塑性樹脂組成

物は、透明でかつ紫外線カット性に優れ、制振性、抗菌性に優れ、加工性、成形性にも優れており、各種材料を工業的に簡単かつ安価に製造することができる。従って広範囲の用途、例えば、光学部品、紫外線遮蔽フィルム、サングラス、紫外線カットガラス、紫外線遮光窓、紫外線遮光容器、紫外線遮光プラスチックボトル、抗菌性フィルム、微生物除菌フィルター、抗菌性プラスチック成形体、テレビ用部品、電話機用部品、OA機器用

部品、電気掃除機用部品、扇風機用部品、エアコンディショナー用部品、冷蔵庫用部品、洗濯機用部品、加湿機用部品、食器乾燥機用部品などの各種のOA機器や家電製品、あるいは便座、洗面台用部品などの各種サニタリー用品、その他建材、車両部品、漁網、農業用ビニールハウス、日用品、玩具、雑貨、非線形光学材料などの幅広い用途に使用することができる。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C08L 33/10	LHT		C08L 33/10	LHT